



JP10045414

Biblio



SURFACE-MODIFIED POWDERY TITANIUM COMPOUND, ITS PRODUCTION AND CEMENTED CARBIDE USING SAME

Patent Number: JP10045414
Publication date: 1998-02-17
Inventor(s): TOKUNAGA ATSUSHI
Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10045414
Application Number: JP19960198878 19960729
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G23/00; B22F1/02; C22C29/02; C23C30/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-modified powdery titanium compd. useful as powdery starting material for a cemented carbide (cermet) and a production of the cemented carbide.

SOLUTION: This surface-modified powdery titanium compd. has a coating film of one or more kinds of materials selected from a metal belonging to the group IVa, Va or VIa of the Periodic Table and (other than titanium), carbide, nitride or carbonitride of the metal, metal rhenium and metal iridium on the surface. It is produced by bringing one or more kinds of gaseous halides of such metals and a powdery titanium compd. into catalytic reaction. The objective cemented carbide (cermet) is obtd. using the resultant powdery titanium compd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45414

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00			C 0 1 G 23/00	Z
B 2 2 F 1/02			B 2 2 F 1/02	F
C 2 2 C 29/02			C 2 2 C 29/02	Z
C 2 3 C 30/00			C 2 3 C 30/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-198878

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月29日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 徳永 敏之

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 表面改質したチタン化合物粉末およびその製造方法並びにそれを用いた超硬質合金

(57) 【要約】

【課題】 超硬質合金(サーメット)用の原料粉末として有用な表面改質チタン化合物粉末、およびその製造方法並びにその超硬質合金を提供する。

【解決手段】 周期律表第4a、5a、6a族に属する金属(チタンを除く)、該金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有するチタン化合物粉末で、該金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とチタン化合物粉末を接触反応させる。また、該チタン化合物粉末を用いた超硬質合金(サーメット)である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、該金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有することを特徴とするチタン化合物粉末。

【請求項2】 タングステン金属、モリブデン金属、該金属の炭化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有することを特徴とするチタン化合物粉末。

【請求項3】 周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とチタン化合物粉末を接触反応させることを特徴とする請求項1記載のチタン化合物粉末の製造方法。

【請求項4】 タングステン金属、モリブデン金属、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とチタン化合物粉末を接触反応させることを特徴とする請求項2記載のチタン化合物粉末の製造方法。

【請求項5】 請求項3、請求項4記載のガス状ハロゲン化合物がフッ化物であることを特徴とする請求項3、請求項4記載のチタン化合物粉末の製造方法。

【請求項6】 主成分が周期律表第4a、5a、6a族元素の複炭窒化物からなる硬質相と鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）などの金属からなる結合相によって構成される超硬質合金（サーメット）において、硬質相の少なくとも一部が請求項1、請求項2記載の表面改質したチタン化合物粉末からなることを特徴とする超硬質合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粉末冶金用原料粉末、その中でも特に、超硬質合金（サーメット）用原料粉末として有用な表面改質したチタン化合物粉末およびその製造方法並びにそれを用いた超硬質合金に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化チタン（TiC）、窒化チタン（TiN）、炭窒化チタン（TiCN）などのチタン化合物からなる硬質相と鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）などの金属からなる結合相によって構成される超硬質合金（サーメット）は、高硬度、高強度、高靱性などの優れた機械的特性から切削工具や金型などをはじめとする耐摩耗、耐熱、耐食材料としてさかんに使用されている。

【0003】最近では、機械的特性をより向上させることを目的に、周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）の炭化物、窒化物および炭窒化物の中から選択された1種類以上の原料粉末を添加する方法や周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタン

を除く）の炭化物、窒化物および炭窒化物の中から選択された1種類以上をチタン化合物に固溶させた原料粉末を添加する方法などが採用されている。

【0004】ここで、チタン化合物とは、炭化チタン（TiC）、窒化チタン（TiN）、炭窒化チタン（TiCN）のことを言う。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、切削工具や金型などをはじめとする耐摩耗、耐熱、耐食材料の用途は近年ますます広がりを見せている。超硬質合金においても従来以上に高硬度、高強度、高靱性などのより高度な機械的特性が要求される場合が多くなっており、現状の原料粉末や従来から用いられている手法では上述したような高度な要求を満足できなくなっているのが現状である。

【0006】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者は、かかる問題点に鑑み鋭意検討の結果、周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、該金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質を表面に被覆したチタン化合物粉末を使用して超硬質合金を作製すると、得られた焼結体の機械的特性（硬度、強度、靱性など）が飛躍的に向上することを見だし本発明に到達したものである。

【0007】すなわち本発明は、周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、該金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有することを特徴とするチタン化合物粉末、特に、タングステン金属、モリブデン金属、該金属の炭化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有することを特徴とするチタン化合物粉末で、周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とチタン化合物粉末を接触反応させることを特徴とする表面改質したチタン化合物粉末の製造方法、特に、タングステン金属、モリブデン金属、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とチタン化合物粉末を接触反応させることを特徴とする表面改質したチタン化合物粉末の製造方法で、そのガス状ハロゲン化合物がフッ化物であることを特徴とし、主成分が周期律表第4a、5a、6a族元素の複炭窒化物からなる硬質相と鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）などの金属からなる結合相によって構成される超硬質合金（サーメット）において、硬質相の少なくとも一部が該表面改質したチタン化合物粉末からなることを特徴とする超硬質合金を提供するも

のである。

【0008】以下、本発明を具体的に詳述する。一般に密度の高い焼結体を得るなどの目的からより高温で超硬質合金を焼結した場合、焼結体組織が粒成長したものになってしまい、得られた超硬質合金焼結体の機械的特性が低下することがある。

【0009】しかしながら、本発明の表面改質したチタン化合物粉末は、かかる欠点を大幅に改善するものである。特に、ハフニウム金属、タンタル金属、該金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、モリブデン金属、タングステン金属、該金属の炭化物、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質を表面に被覆したチタン化合物粉末は、より高温で超硬質合金を焼結した場合でも、得られた焼結体組織の粒成長が抑制され、その機械的特性（硬度、強度、靱性など）が飛躍的に向上したものとなる。

【0010】本発明の表面改質したチタン化合物粉末を製造する方法としては、スパッタリング、真空蒸着などの物理蒸着（PVD）法や還元反応などを利用した化学蒸着（CVD）法などが挙げられる。

【0011】また、チタン化合物粉末と周期律表第4a、5a、6a族に属する金属（チタンを除く）、レニウム金属、イリジウム金属の中から選択された金属のガス状ハロゲン化合物の1種類以上とを接触反応させる方法によっても本発明の表面改質したチタン化合物粉末を製造することができる。

【0012】上記接触反応による方法は、操作が簡便であるだけでなく他の方法と比べて均一な被膜ができるという利点を有する。反応温度は300℃～1,600℃の範囲から選択される。反応圧力に特別な制限はないが、より均一な被膜を得るには減圧での操作が有利である。

【0013】ガス状ハロゲン化合物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物などを挙げることができるが、低い反応温度で被覆を行えるフッ化物が好適である。さらにガス状ハロゲン化合物にアルゴンなどの不活性ガス、窒素、水素を同伴させて反応を行うことも可能である。

【0014】特に、タングステン金属、モリブデン金属、該金属の炭化物、およびレニウム金属、イリジウム金属の中から選択された1種類以上の物質からなる被膜を表面に有するチタン化合物粉末を得るには、蒸気圧が高く、供給が容易な六フッ化タングステン、六フッ化モリブデン、六フッ化レニウム、六フッ化イリジウムなどがガス状ハロゲン化合物として使用でき、比較的低い温度でも反応するため特に好適な材料となる。

【0015】本発明で使用されるチタン化合物粉末は、高温で酸化チタン粉末を還元炭化、還元窒化あるいは還元炭窒化する方法や高温でチタン粉末を炭化、窒化あるいは炭窒化する方法などの固相合成法および気相合成法

などで製造される。

【0016】チタン化合物粉末の粒径は、特別な制限はないが、超硬質合金の原料として使用する場合には、粒径は10 μ m以下であることが望ましい。これは、10 μ mを越えると得られる超硬質合金の機械的特性が向上しにくいからである。

【0017】本発明により得られた表面改質したチタン化合物粉末を使用して超硬質合金を得る方法としては、超硬質合金を構成するために必要な原料粉末と本発明により表面改質したチタン化合物粉末を所望の方法で混合した後、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成型などの成型手段により任意の形状に成型後、焼成することにより得られる。焼成は、普通焼成法、ホットプレス法および熱間静水圧焼成法が適用できる。

【0018】本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用して超硬質合金を作製する場合、超硬質合金の硬質相のすべてが表面改質されたチタン化合物粉末で構成されていても良いし、硬質相の一部が表面改質されたチタン化合物粉末から構成されていても良い。

【0019】このような表面を改質したチタン化合物粉末を用いた超硬質合金は、機械的特性が飛躍的に向上し、その焼結体を用いて作製された切削工具や金型などの耐摩耗、耐熱、耐食材料は、従来からのものと比べてその寿命が大幅に延びたものとなる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、かかる実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

炭化チタン（TiC）粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、500℃に昇温、保持した。その後、六フッ化タングステンガスを導入し、炭化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は400mmHgとした。反応終了後、雰囲気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0022】接触反応させた炭化チタン粉末のX線回折からは、炭化チタン、タングステンおよび炭化タングステン（W₃C）のピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭化チタン粉末の表面にタングステンを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0023】上記で作製した表面改質した炭化チタン粉末および炭化ニオブ（NbC）、窒化チタン（TiN）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下のようになるように秤量、混合した。

表面改質した炭化チタン粉末=60vol%、

炭化ニオブ=10vol%、

窒化チタン=15vol%、

ニッケル=7.5vol%、

コバルト=7.5vol%

【0024】次に、十分に混合した原料からプレス成型

によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、1500℃の温度で真空雰囲気において1時間焼成し、超硬質合金の焼結体を得た。

【0025】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1700HV、3点曲げ抗折強度=160kg/mm²および破壊靱性=11.0MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1500HV、3点曲げ抗折強度=150kg/mm²および破壊靱性=10.0MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0026】実施例2

炭窒化チタン(TiCN)粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、600℃に昇温、保持した。その後、六フッ化モリブデンガスを導入し、炭窒化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は200mmHgとした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0027】接触反応させた炭窒化チタン粉末のX線回折からは、炭窒化チタン、モリブデンおよび炭化モリブデン(Mo₃C)のピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭窒化チタン粉末の表面にモリブデンを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0028】上記で作製した表面改質した炭窒化チタン粉末およびニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した炭窒化チタン粉末=85vol%、
ニッケル=7.5vol%、
コバルト=7.5vol%

【0029】次に、十分に混合した原料からプレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、1500℃の温度で真空雰囲気において1時間焼成し、超硬質合金の焼結体を得た。

【0030】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1650HV、3点曲げ抗折強度=155kg/mm²および破壊靱性=11.5MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1450HV、3点曲げ抗折強度=140kg/mm²および破壊靱性=10.0MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0031】実施例3

炭化チタン(TiC)粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、500℃に昇温、保持した。その後、六フッ化レニウムガスと窒素を導入し、炭化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は100mm

Hgとした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0032】接触反応させた炭化チタン粉末のX線回折からは、炭化チタン、レニウムのピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭化チタン粉末の表面にレニウムを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0033】上記で作製した表面改質した炭化チタン粉末および炭化タンタル(TaC)、窒化チタン(TiN)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した炭化チタン粉末=60vol%、
炭化タンタル=10vol%、
炭窒化チタン=15vol%、
ニッケル=7.5vol%、
コバルト=7.5vol%

【0034】次に、十分に混合した原料からプレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、温度=1400℃、圧力=30MPaの条件で真空ホットプレス焼成し超耐熱合金の焼結体を得た。

【0035】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1800HV、3点曲げ抗折強度=165kg/mm²および破壊靱性=11.5MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1600HV、3点曲げ抗折強度=155kg/mm²および破壊靱性=10.0MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0036】実施例4

窒化チタン(TiN)粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、600℃に昇温、保持した。その後、六フッ化イリジウムガスと窒素を導入し、窒化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は100mmHgとした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0037】接触反応させた窒化チタン粉末のX線回折からは、窒化チタン、イリジウムのピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、窒化チタン粉末の表面にイリジウムを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0038】上記で作製した表面改質した窒化チタン粉末および炭化タンタル(TaC)、炭化チタン(TiC)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した窒化チタン粉末=60vol%、
炭化タンタル=15vol%、
炭化チタン=10vol%、

ニッケル=7.5vol%、

コバルト=7.5vol%

【0039】次に、十分に混合した原料からプレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、温度=1400℃、圧力=30MPaの条件で真空ホットプレス焼成し超硬質合金の焼結体を得た。

【0040】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1850HV、3点曲げ抗折強度=160kg/mm²および破壊靱性=11.0MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1600HV、3点曲げ抗折強度=150kg/mm²および破壊靱性=9.5MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0041】実施例5

炭窒化チタン(TiCN)粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、700℃に昇温、保持した。その後、五フッ化タンタルガスとアルゴンを導入し、炭窒化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は100mmHgとした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0042】接触反応させた炭窒化チタン粉末のX線回折からは、炭窒化チタン、タンタルのピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭窒化チタン粉末の表面にタンタルを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0043】上記で作製した表面改質した炭窒化チタン粉末および炭化モリブデン(Mo₂C)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した炭窒化チタン粉末=70vol%、

炭化モリブデン=15vol%、

ニッケル=7.5vol%、

コバルト=7.5vol%

【0044】次に、十分に混合した原料から冷間静水圧プレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、1450℃の温度で真空雰囲気において1時間焼成し、超硬質合金の焼結体を得た。

【0045】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1750HV、3点曲げ抗折強度=180kg/mm²および破壊靱性=12.0MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1500HV、3点曲げ抗折強度=160kg/mm²および破壊靱性=9.0MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0046】実施例6

炭窒化チタン(TiCN)粉末を反応炉内に設置し、不

活性雰囲気下、1250℃に昇温、保持した。その後、四塩化ハフニウムガスと水素を導入し、炭窒化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は100mmHgとした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0047】接触反応させた炭窒化チタン粉末のX線回折からは、炭窒化チタン、ハフニウムのピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭窒化チタン粉末の表面にハフニウムを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0048】上記で作製した表面改質した炭窒化チタン粉末および炭化モリブデン(Mo₂C)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した炭窒化チタン粉末=70vol%、

炭化モリブデン=15vol%、

ニッケル=7.5vol%、

コバルト=7.5vol%

【0049】次に、十分に混合した原料から冷間静水圧プレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、1450℃の温度で真空雰囲気において1時間焼成し、超硬質合金の焼結体を得た。

【0050】上記で得られた焼結体のビッカース硬度、3点曲げ抗折強度および破壊靱性を測定したところ、ビッカース硬度=1700HV、3点曲げ抗折強度=170kg/mm²および破壊靱性=11.0MPa・m^{1/2}であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=1450HV、3点曲げ抗折強度=145kg/mm²および破壊靱性=10.0MPa・m^{1/2}より高い値を示した。

【0051】実施例7

炭化チタン(TiC)粉末を反応炉内に設置し、不活性雰囲気下、500℃に昇温、保持した。その後、六フッ化タングステンガスを導入し、炭化チタン粉末と接触反応させた。反応時間は1時間、反応圧力は760mmHg(大気圧)とした。反応終了後、雰囲気気を不活性ガスに置換し、室温まで放冷した。

【0052】接触反応させた炭化チタン粉末のX線回折からは、炭化チタン、タングステンおよび炭化タングステン(W₃C)のピークが認められた。また、X線マイクロアナライザーにより、炭化チタン粉末の表面にタングステンを含む被膜が形成されていることを確認した。

【0053】上記で作製した表面改質した炭化チタン粉末およびチタン(Ti)粉末を用いて最終焼結体の組成が以下になるように秤量、混合した。

表面改質した炭化チタン粉末=30wt%、

チタン=70wt%

【0054】次に、十分に混合した原料からプレス成型によって円柱状成型体を作製し、円柱状成型体は、15

00℃の温度で真空雰囲気において1時間焼成し、超硬質合金の焼結体を得た。

【0055】上記で得られた焼結体のビッカース硬度および3点曲げ抗折強度を測定したところ、ビッカース硬度=800Hvおよび3点曲げ抗折強度=750kg/mm²であり、同一の焼結方法で作製した本発明の表面改質したチタン化合物粉末を使用していない同一組成の超硬質合金のビッカース硬度=600Hvおよび3点曲

げ抗折強度=600kg/mm²より高い値を示した。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、従来の方法では到達できない高度な機械的特性（硬度、強度、靱性）を有する超硬質合金焼結体を得ることができ、その焼結体から作製される切削工具や金型などの耐摩耗、耐熱、耐食材料は従来からのものと比べてその寿命が大幅に延びたものとなる。